

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-100560

(43) 公開日 平成11年(1999)4月18日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別番号	P I
C 0 9 J 151/04		C 0 9 J 151/04
B 3 2 B 15/08	1 0 3	B 3 2 B 15/08
		1 0 3 2
		15/18
C 0 9 J 201/00		C 0 9 J 201/00
/ B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18

審査請求 未請求 請求項の数1 書面 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-299261	(71) 出願人 000233170
(22) 出願日	平成9年(1997)9月28日	日立化成ポリマー株式会社
		東京都千代田区内神田1-13-7
		(72) 発明者 谷口 智明
		千葉県野田市中區200番地 日立化成ポリ
		マー株式会社野田工場内
		(74) 代理人 高橋 金六

(54) 発明の名称 ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤

(57) 〔要約〕 (修正有)

〔目的〕 耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れた、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤を提供する。

〔構成〕 少なくとも1個のビニル芳香族化合物を分子中に含む重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む重合体ブロックとからなる、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体と、該カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤。

(2)

特開平11-100560

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1個のビニル芳香族化合物を分子中に含む重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む重合体ブロックとからなる、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体と、該カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボキシル化変性ブロック共重合体を用いた接着剤であって、折板屋根等に断熱材として用いられるポリオレフィン系発泡体にあらかじめ塗付し、銅板などと熱活性接着させるのに適した、耐ブロッキング性、接着性及び耐水性に優れたポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、折板屋根の断熱材として用いられるポリオレフィン系発泡体の接着剤には、一般的にクロロブレンゴム系接着剤が使用されている。この接着剤は厚尺の発泡体に1～10g/m<sup>2</sup>塗付してから乾燥し、コイル巻状として提供されている。折板屋根の製造に際しては、接着時にカラー銅板等の銅板側を100～180℃に加熱して、その表面にポリオレフィン系発泡体の接着剤塗付面を貼合せて、連続ラミネートされる。その際、従来のクロロブレンゴム系接着剤では、コイル巻にした場合、保管中に背面にブロッキングしてしまう問題や、熱活性での初期接着性に乏しく、100℃以下の低温で貼合せた場合、長い年月で、発泡体とカラー銅板の間に雨水が浸入し、発泡体とカラー銅板が剥がれてしまうという欠点があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のクロロブレンゴム系接着剤に不足している耐ブロッキング性及び低温活性で貼合せた場合の耐水性を解決し、従来のクロロブレンゴム系接着剤に比べて、優れた耐ブロッキング性、低温活性、耐水性を示す、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】少なくとも1個のビニル芳香族化合物を分子中に含む重合体ブロックと、少なくとも1個の共役ジエン化合物を分子中に含む重合体ブロックとからなる、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体と、該カルボキシル化変

2

性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部添加してなることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤。

【0005】本発明者らは、ブロック共重合体100重量部に対し、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位を、0.05～20重量部グラフトしてなる、カルボキシル化変性ブロック共重合体を用いた接着剤が、上記目的を達成するために極めて有効な手段であることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は、カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部に対し、接着付与樹脂を5～400重量部用いることを特徴とした、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤に関する。

【0006】本発明におけるポリオレフィン系発泡体の系材としては、例えば低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体等の単独、またはこれらの2種以上の混合物等を用いることができる。上記ポリオレフィン系発泡体は、溶融化合物等を用いた化学発泡法により製造されたものであっても良いし、電子線等の放射線架橋法により製造されたものであっても良く、発泡倍率は2～100倍、発泡体厚さは2～10mmの範囲のものである。

【0007】本発明における銅板としては、例えば、亜鉛メッキ銅板、亜鉛アルミ合金メッキ銅板、塗鍍金属板、アルミ板、ステンレス鋼板等、折板屋根等に用いられる銅板を広く使用することができる。

【0008】次に本発明におけるカルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤のカルボキシル化変性ブロック共重合体としては、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の重量比が5/95～80/40であるブロック共重合体に、不飽和ジカルボン酸またはその誘導体を含む分子単位をグラフトしてなるカルボキシル化変性ブロック共重合体である。

【0009】ブロック共重合体を構成するビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-ter-1-ブチルスチレン等があり、このうち1種または2種以上を用いることができる。また、共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソブレン、エチレンブチレン、エチレンプロピレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等があり、このうち1種または2種以上を用いることができる。

【0010】該ブロック共重合体の数平均分子量は5,000～1,000,000の範囲で、その分子構造は直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合せのいずれであっても良い。

【0011】次にブロック共重合体にグラフトした不飽和ジカルボン酸またはその誘導体についてであるが、これらは、ブロック共重合体100重量部当たり0.05

(3)

特開平11-100560

3

～20重量部必要である。付加量が0.05重量部未満では未変性のブロック共重合体とほとんど差異がなく耐水性に効果が見られず、付加量を20重量部以上にしても耐水性はそれ以上向上せず、接着剤が脆くなり必要な接着強さが得られなくなるため、好ましくない。

【0012】上記不飽和ジカルボン酸またはその誘導体の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ジクロロマレイン酸、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2,2,1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、ジカルボン酸イミド等があげられる。

【0013】ブロック共重合体に不飽和ジカルボン酸またはその誘導体をグラフトさせる製造方法は、特に限定しないが、一般的にはラジカル発生剤を用いて、ブロック共重合体に不飽和ジカルボン酸またはその誘導体をグラフト反応させる方法や、押出機中でラジカル発生剤を添加せずにメカノラジカル的にブロック共重合体と不飽和ジカルボン酸またはその誘導体とを反応させる方法がある。押出機を使用した反応においては、一般に使用さ

れているゲル化防止剤を使用することが好ましい。

【0014】次に接着剤に配合する接着付与樹脂としては、アルキルフェノール、ノボラックフェノール、レゾールフェノール、アルペン変性フェノール等からなるフェノール樹脂類、ロジン及びその誘導体の樹脂、クロロニンデン樹脂、石油樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【0015】接着付与樹脂の添加量は、カルボキシル化変性ブロック共重合体樹脂100重量部に対して、5～400重量部用いる。これよりも少ない添加量では、本来の効果が得られず、また、これよりも添加量が多いと、接着剤が脆くなり必要な接着強さが得られなくなる。

【0016】ポリオレフィン系発泡体に接着剤を塗付する方法としては、特に限定しないが、接着剤を芳香族系などの溶剤に溶解し、塗付の均一性からロールコートなどで塗付することが好ましい。また、接着剤の塗付量としては、1～10g/m<sup>2</sup>、好ましくは3～6g/m<sup>2</sup>がよい。1g/m<sup>2</sup>以下では接着性が得られず、逆に10g/m<sup>2</sup>以上では耐ブロッキング性に悪影響を与えるといった問題が発生し好ましくない。接着剤を塗付した後は、溶剤を乾燥しコイル巻き状などにして提供する。

【0017】このようにして得られた接着剤付きポリオレフィン系発泡体を、加熱した銅板に接着剤面を貼合せ、折り曲げ成型して屋根材として利用できる。この際、銅板を加熱する温度は、100℃～180℃が好ましい。100℃以下では接着剤が十分に熱活性化せず、180℃以上では発泡体に変形などの悪影響を与えるため、好ましくない。

4

【0018】

【実施例】次に本発明の実施例を説明する。

【0019】(実施例1) スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成工業(株)製タフブレンA)100重量部と無水マレイン酸10重量部、ゲル化防止剤としてブチルヒドロキシトルエン0.3重量部、フェノチアジン0.3重量部を添加し、5Lのミキサーを用いて均一に混合し、190～280℃でグラフト反応を行い得られた、カルボキシル化変性ブロック共重合体100重量部と、接着付与樹脂としてテルペン変性フェノール樹脂(ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターS145)100重量部からなるカルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤を、幅1000mm、長さ100mのポリオレフィン系発泡体上に、ドライ塗付量で5g/m<sup>2</sup>連続的に塗付してコイル巻とした。またポリオレフィン系発泡体は、厚さ4mm、幅50mm、長さ100mmでの10点平均表面粗さが155μm(非接触式表面粗さ計、PERPHO-METER S5Pを用い測定距離15mm、測定速度5mm/分で測定した)の架橋発泡ポリエチレン(日立化成工業(株)製ハイエチレン)を用いた。その後この発泡体の接着剤塗付面は、100℃及び140℃に加熱したカラー銅板(日鉄塗材(株)製ハイカラー)を一對のロールを介して加圧(70kgf/m<sup>2</sup>)ラミネートした。

【0020】(実施例2) 実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、スチレン-エチレンブチレン共重合体(旭化成工業(株)製タフテックG-1650)を100重量部用いて無水マレイン酸10重量部とグラフト反応した以外は、実施例1と同様に行った。

【0021】(実施例3) 実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、旭化成工業(株)製タフテックM-1943を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0022】(実施例4) 実施例1の接着剤において、カルボキシル化変性ブロック共重合体として、シェルジャパン(株)製クレイトンFG-1901Xを用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0023】(実施例5) 実施例1の接着剤において、接着付与樹脂をロジン系樹脂(荒川化学工業(株)製スーパーエステルA-115)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0024】(比較例1) 実施例1の接着剤において、スチレン-ブタジエン共重合体(旭化成工業(株)製タフブレンA)100重量部と接着付与樹脂としてテルペン変性フェノール樹脂(ヤスハラケミカル(株)製YSポリスターS145)100重量部を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0025】(比較例2) 実施例1の接着剤において、接着付与樹脂を用いない(0重量部)以外は実施例1と

5

同様に行った。

【0026】(比較例3)接着剤を従来のクロロブレン  
ゴム系接着剤(日立化成ポリマー(株)製ハイボン14  
20)を用いた以外は、実施例1と同様に行った。

【0027】上記実施例及び比較例で得られたラミネー  
ト品について、耐ブロッキング性及び接着性について試  
験した結果を表1、2に示す。

【0028】(耐ブロッキング性試験方法)接着剤を塗  
付した発泡体を幅100mm、長さ100mmに切り出  
し、接着剤塗付面と発泡体の背面を重ね、10g/cm<sup>2</sup> 19  
の荷重をかけ60℃中に24時間放置した後、はく離  
しブロッキングの有無を観察した。

【0029】(接着性試験方法)ラミネート品を幅50  
mm、長さ100mmに切り出し、接着直後及び60℃  
の温水に1週間浸漬した後、発泡体をへらではく離し引  
き剥し接着強さ(20℃雰囲気中、200mm/min  
の引張り速度にて、90度又はく離接着強さを測定した)  
を測定するとともに、発泡体が破断する状態を目視で観

(4)

特開平11-100660

5

察した。

【0030】

【発明の効果】表1、2の結果より、実施例1、2、  
3、4、5のものは熱活性性、耐水性、耐ブロッキング  
性の何れにおいても優れており、本発明品が汎用性の高  
い、ポリオレフィン系発泡体と銅板貼合せ用接着剤を提  
供できることがわかる。これに対して比較例1のものは  
カルボキシル化されていないブロック共重合体を使用し  
ているため、接着性が不充分であり、比較例2のものは、  
カルボキシル化変性ブロック共重合体系接着剤である  
が接着付与樹脂が添加されていないため、接着性が悪  
く、比較例3のものは従来のクロロブレンゴム系接着剤  
を使用しているため、耐ブロッキング性、低温活性性が  
不充分である。

【0031】また本発明の接着剤は、ポリオレフィン系  
発泡体と銅板を貼合わせる用途として、折版運搬のみな  
らず、壁材、自動直用などにも、幅広く使用することが  
出来る。

(5)

特開平11-100560

7

8

【表1】

表 1

項 目		実施例 1		実施例 2		実施例 3	
特性温度 (℃)		100	140	100	140	100	140
耐γ-PPy/PPy 他試験		○		○		○	
剥着強さ (kgf / 25mm)	初 期	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)
	常温放置 7日後	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)
	耐水性 (kgf/25mm)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)

表 1つづき

項 目		実施例 4		実施例 5	
特性温度 (℃)		100	140	100	140
耐γ-PPy/PPy 他試験		○		○	
剥着強さ (kgf / 25mm)	初 期	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)
	常温放置 7日後	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)
	耐水性 (kgf/25mm)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)	1以上 (付着)

表中の記号 材質：炭素棒の両材試験 劣化：劣化体と剛硬の界面破壊  
○：ブロッキング無し ×：ブロッキング有り

(5)

特開平11-100560

10

9  
【表2】

表 2

項 目		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
		100	140	100	140	100	140
耐2-propanol性試験		○		○		×	
浸透性 (kgf/ 25mm)	初 期	0.5 (界面)	0.5 (界面)	0.5 (界面)	3.5 (界面)	1以上 (界面)	1以上 (界面)
	7日後	0.5 (界面)	0.5 (界面)	0.5 (界面)	0.5 (界面)	1以上 (界面)	1以上 (界面)
耐水性 (kgf/25mm)		0.7 (界面)	0.7 (界面)	0.7 (界面)	0.7 (界面)	0.3 (界面)	1以上 (界面)

表の記号

○：プロパノール透過

×：プロパノール透過

○：プロパノール透過

×：プロパノール透過

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08F 287/00

識別記号

FI

C08F 287/00